

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 118951

Int. Cl. D 21 c 11/12 Kl. 55b-3/01

Patentsøknad nr. 142.506 Inngitt 12.XII 1961

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 2.III 1970

Prioritet begjært fra: 30.XII-60 Sverige,
nr. 12.724/60

Svenska Cellulosa Aktiebolaget,
Sundsvall, Sverige og

Billeruds Aktiebolag,
Säffle, Sverige.

Oppfinnere: Carl Arne Bergholm, Förvaltarstigen 4, Sundsvall,
Sverige og Anders Erik Gustaf Björkman,
Langebakken 8, Rungsted Kest, Danmark.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for pyrolyse av alkaliholdig
avlut, særlig natriumsulfittavlut.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for pyrolyse av avlut fra cellulosefremstillingsprosesser, særlig natriumsulfittavlut i den hensikt å gjenvinne uorganiske kjemikalier som avluten inneholder. I de i celluloseindustrien anvendte gjenvinningsprosesser er regelen at avfallslut både behandles i den hensikt å gjenvinne uorganiske kjemikalier som anvendes på nytt i kokeprosessen, såvel som for å ekstrahere varme fra avfallslutens organiske bestanddeler ved forbrenning.

Forskjellige metoder er foreslått. En metode er den såkalte våtforbrenningsmetode som ikke skal drøftes her. Ved de andre fremgangsmåter består første trinn i å befri avfallsluten for det meste av dens vanninnhold ved gjentatte fordampninger, hvilket er uforenelig med god varmeøkonomi.

En alminnelig praktisert metode til behandling av fordampet avfallslut består i å sprøyte denne inn i en dampkoker. Ved den alkaliske, såkalte sulfatkokemetode anvendes den velkjente sodagjenvinningsovn. Væsken sprøytes inn i sodagjenvinnings-

ovnen hvorved væskens flyktige bestanddeler fordamper sammen med en mindre del av svovelinnholdet. I det mindre av ovnens øvre del gjennomføres den endelige forbrenning ved at sekundær luft tilføres i overskudd. Utfellingen fra denne brennes på sodagjenvinningssovnens bunn, hvor det karbonaktige stoff som inneholder det meste av avfallslutens natriumforbindelser forbrennes ved hjelp av innblåsing av luft. Når dette utføres, er det nødvendig å forsikre seg om at ovnens nedre deler ikke tilføres større mengder luft enn det som er nødvendig for å redusere mest mulig av det tilstedeværende svovel til sulfid. Fra sodagjenvinningssovnens bunn flyter en smelte som inneholder natriumkarbonat, natriumsulfid og natriumsulfat, som løst i vann gir den såkalte grønnlut. Soda-gjenvinningsovnen kan betraktes som en kombinasjon av en dampgenerator og en kjemisk reaktor.

Når sodagjenvinningsovnen anvendes til brenning av natriumsulfittkokelut, vil svovelet for en del inngå i de unnvikende gasser i form av SO_2 , men en vesentlig del av svovelet vil i form av sulfid fortsatt befinne seg i grønnluten. For å muliggjøre anvendelsen av grønnlutens alkaliinnhold i kokeprosessen, må luten gjennomgå forholdsvis kompliserte våtkjemiske prosesser for å overføre dens alkaliinnhold til en natriumsulfittløsning som er forholdsvis fri for sulfider, og som har et forholdsvis lavt sulfatinnhold. For dette formål er der utviklet en gruppe fremgangsmåter som kan kalles "grønnlutprosessene".

En annen gruppe fremgangsmåter som er foreslått i de senere år omfatter en raffinert pyrolyse med ingen, eller i det meste bare delvis, forbrenning av de ved pyrolysen dannede gasser av den fordampede avlut som er sprøytet inn i reaksjonskammeret, eller med begrenset tilførsel av luft, hvorved reaksjonskammerets atmosfære blir tilnærmet fritt for molekylært oksygen. Avlutens organiske bestanddeler overføres til brennbare gasser, mens det blir igjen et belegg av uorganiske kjemikalier, muligens i blanding med uforgasset Karbon A.S.T.-prosessen (Atomises Suspension Technique) er et typisk eksempel på pyrolyser av denne art, og er bl.a. beskrevet i TAPPI 41 (1958) :3, s. 110, IBID 41 (1958) :6, s. 312; PULP AND PAPER MAG. CAN., 59 (1958) :3, s. 140; TAPPI, 43 (1960) :8, s. 678. I henhold til denne fremgangsmåte behandles natriumsulfitt-avfallslut ved oppvarming av luten suspendert i en vanddampatmosfære, ved hjelp av stråling fra sterkt opphetede metalliske veggflater. Etter en behandlingstid på vanligvis minst ca. 20 sek., er luten overført til et belegg av natriumkarbonat blandet med mer eller mindre karbon. Det er imidlertid vanskelig å finne varige metaller eller metallegeringer til en rimelig pris, som er i stand til å motstå de høye veggtemperaturer, av størrelsesorden 800°C , som prosessen krever, spesielt fordi det vanligvis finnes svovel i det stoff som skal forgasses, og svovelholdige gasser virker sterkt korroderende ved disse temperaturer.

I tillegg må man, for å sikre en god varmeøkonomi, utføre prosessen under trykk, hvilket ytterligere vanskeliggjør materialproblemet.

En annen fremgangsmåte som tidligere er foreslått til forgassing av natrium-sulfitt-avlut for å gjenvinne uorganiske bestanddeler, som f.eks. natriumkarbonat, og svovel i form av H_2S -gass, går ut på at der foretas en delvis forbrenning av avlut-en, hvorunder tilførselen av vann, temperaturen og tilførselen av oksygen reguleres på en slik måte at det dannes Na_2CO_3 som er forholdsvis fritt for Na_2S eller Na_2SO_4 når det er etablert likevekt mellom det faste stoff og gassfasen. Ved delvis forbrenning må høye temperaturer unngås (maksimum er ca. $700^{\circ}C$) for at det skal kunne dannes tilnærmet ren natriumkarbonat, og dette nødvendiggjør lang forbrenningstid. En utvei til å unngå dette problem foreslås i n. p. 108 467, i henhold til hvilket den delvise forbrenning gjennomføres ved høy temperatur til tross for at det tilstedeværende svovel, ved likevekt, i vesentlig grad er bundet til den faste eller flytende fase. Etter forbrenningen kjøles reaksjonsblandingen ned til $600^{\circ}C$ eller lavere ved blanding med kald forbrenningsgass, hvorved skapes de betingelser som i henhold til likevektsberegningene vil overføre svovel til gassfasen. Dette andre trinn krever imidlertid lang reaksjonstid.

Alle såkalte pyrolyseprosesser er således basert på den oppdagelse at det er mulig å oppnå en rekke forhold, avhengig av forholdet mellom tilførsel av oksygen-gass, vann og anvendt temperatur, innen hvilken asken i sin helhet vil bestå av natriumkarbonat.

I henhold til det foran anførte går fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ut på pyrolyse av avlut fra alkaliholdig avlut, særlig natriumsulfittavlut, i den hensikt å gjenvinne uorganiske kjemikalier som avluten inneholder, i en form som gjør dem egnet for fremstilling av kokelut, samtidig med at avlutens organiske bestanddeler overføres til brennbar gass, ved at avluten pyrolyseres ved en termosjokkbehandling, idet den i en på forhånd konsentrert tilstand sprøytes inn i varm gass i en så finfordelt form at størstedelen har en partikkelstørrelse ikke større enn 200 mikron, og ved at mengdeforholdet mellom gass og avlut såvel som temperatur og innhold av fritt oksygen og vanninnhold i avluten som skal sprøytes inn, reguleres på en slik måte at reaksjonsblandingen får en temperatur (gassblandingstemperatur) på minst $700^{\circ}C$, og det karakteristiske ved fremgangsmåten er at reguleringen utføres slik at temperaturen ligger under den dannede askes smeltepunkt, hvorefter reaksjonsblandingen kjøles i en varmeveksler og det faste avlutresiduum fraskilles sluttelig fra gassen så hurtig som det er teknisk mulig.

I henhold til en særlig gunstig utførelsesform utlutes det utskilte avfallsresiduum med vann i ett eller flere trinn, hvorefter det utlutede karbonresiduum forgasses

eller forbrennes etter at dets vanninnhold er nedsatt, f.eks. ved mekanisk dehydrering og eventuelt tørking, ved ett etterfølgende trinn som arbeider ved høy temperatur.

Den foran nevnte utførelsesform kan modifiseres ved at senkningen av vanninnholdet skjer ved at det mekanisk dehydrerte karbonresiduum tilblandes den tynne avfallslut før dets vanninnhold fordampes med etterfølgende pyrolyse. Alternativt blandes residuet med avfallsluten når denne overføres fra et trinn til et følgende trinn i inndampningsprosessen.

For å lette forståelsen av oppfinnelsen, som beskrives mer inngående i det følgende, henvises til de vedlagte tegninger som skjematisk viser forsøksresultatene.

Fig. 1 viser forholdet mellom gjenværende svovel og gjenværende carbon i residuet.

Fig. 2 viser forholdet mellom gjenværende carbon i residuet og gassblandingens temperatur.

Fig. 3 viser forholdet mellom utskilt carbon i % og gassblandingens temperatur.

Fig. 4 viser forholdet mellom gjenværende svovel i residuet og gassblandingens temperatur.

Fig. 5 viser forholdet mellom utskilt carbon i % og partikkelstørrelsen ved forskjellige gassblandingstemperaturer.

Undersøkelser har vist at en rask pyrolyse som følge av termosjokkbehandling fører til dannelsen av et residuum hvis anorganiske bestanddeler er natriumcarbonat inneholdende en mindre forurensning av svovel (omkr. 1%, vesentlig som sulfat), sammen med et karbonresiduum som inneholder en nesten konstant svovelmengde (omkr. 5%), d.v.s. svovelinnholdet i carbonen varierer ikke stort i forhold til residuets karboninnhold. Residuets svovelinnhold vil således i første rekke avhenge av den etter det carbonforbrukende termosjokk gjenværende carbonmengde, begge angis i antall mol i forhold til Na_2 . Tilstedeværelse av hydrogensulfid eller svoveldioxyd i den varme gass som anvendes ved termosjokkbehandlingen vil ikke innvirke på residuets svovelinnhold i merkbar grad. Vanndamp- eller luftmengde som finnes i den varme gass synes ikke å påvirke residuets svovelinnhold, det må imidlertid bemerkes at luftinnholdet må begrenses, som nærmere angitt i det følgende. Da det er ønskelig, som nærmere forklart i det følgende, at svovelinnholdet reduseres til et minimum før det andre trinn i prosessen der carbonet utskilles, er det viktig å øke utskillelsesgraden for carbon i det første trinn, også med henblikk på svovelet alene.

I forbindelse med carbonutskillelsen forbundet med lutspaltningen ble følgende observasjoner gjort. Ved en forholdsvis langsom tørkning og spaltning av avlutpartiklene (i noen få sekunder), som f.eks. ved opphetning av makroskopiske lutdråper

av størrelsesorden 4 mm, vil utskillelsen eller overføringen av carbon til gassfase praktisk talt være null, uavhengig av temperaturen, i det minste for temperaturer under 950°C. Også i forbindelse med utskillelse av avlutens svovelinnhold fra residuets anorganiske bestanddeler har det vist seg at langsomt opphetede store dråper ikke alltid gir tilfredsstillende resultat.

For å sikre tilfredsstillende utskillelse av carbon og svovel, er det helt nødvendig å gjennomføre en sjokklignende oppvarming av avluten. Dette kan bl. a. utføres ved at en tilstrekkelig varmemengde tilføres raskt, denne varme kan f. eks. tilveiebringes i forbindelse med spaltingen av luten, der det er nødvendig at de enkelte dråper er av størrelsesorden 0,01 til 0,2 mm. I dette tilfelle vil den nødvendige tid for oppvarming fra 100°C til ca. 500°C være av størrelsesorden 0,3 sekund eller mindre. Termosjokk følges av en nesten øyeblikkelig fordampning av vann hvorved de faste stoffer utskilles fra avluten, hvilket som tidligere nevnt, fører til dannelsen av natriumcarbonat av avlutens anorganiske bestanddeler, mens dens organiske bestanddeler, bortsett fra carbon, fordamper. Etter de første raske reaksjoner vil der innstille seg en temperaturlikevekt som betegnes "gassblandings-temperaturen". Jo større varmemengde som tilføres eller utvikles i forbindelse med avlutens spalting, jo større blir gassblandingstemperaturen. Det har vist seg å være en lineær relasjon mellom carbonutskillelsen og gassblandingstemperaturen når avlutpartiklenes blanding gjennomføres effektivt og med høyt energi- eller kraftforbruk. Dette indikerer at jo mer varmeenergi som tilføres og jo raskere oppvarmingen utføres, jo mindre carbon vil utskilles ved lutspaltingen. Fig. 2 viser forholdet mellom gjenværende carbon og gassblandingstemperaturen, og fig. 3 forholdet mellom utskilt carbon i % og gassblandingstemperaturen. Med "carbon-utskillelse" menes forholdet mellom utskilt carbon fra en på forhånd bestemt væskemengde i gassform og den opprinnelig tilstedeværende avlutmengde minus den carbonmengde som ville bindes dersom all natrium ble overført til Na_2CO_3 . Fig. 4 viser forholdet mellom gjenværende svovel og gassblandingstemperaturen.

Den anvendte blandingsenergi er vanligvis minst direkte proporsjonal med fordelingsgraden av den lut som behandles. Blandingsforholdet har en viss innvirkning på den intensitet med hvilken partiklene oppvarmes, og således på sjokkvirkningsgraden ved lutspaltingsprosessen, men sterk innvirkning på carbonutskillelsen har bare partikkelstørrelsen alene, innvirkningen på carbonutskillelsen er betraktelig større ved liten partikkelstørrelse enn ved stor. Dette kan skyldes at de små lutpartikler varmes raskere. Fig. 5 viser sammenhengen mellom carbonutskillelse og partikkelstørrelse.

Som der vil forstås har gassblandingstemperaturen en dominerende innflyt-

else på carbonutskillelsen, og derved også på svovelutskillelsen, dessuten har blandingsenergien og partikkelstørrelsen en viss innflytelse. Med hensyn til reaksjonstiden, d. v. s. den tid partiklene befinner seg i den høye temperatur, er det ikke nødvendig å kjenne den teoretisk tillatte minimale eller maksimale reaksjonstid, da en reaksjonstid på 3 til 4 sekund før spaltningen slik det anvendes ved de nå benyttede tekniske fremgangsmåter, gir et fullt ut tilfredsstillende resultat. I løpet av denne tid vil svovelet utskilles i den grad det tillates av utskillelsen av carbon, mens den reversible reaksjon for svovels vedkommende er så liten at det ikke oppstår nevneverdig gjeninnføring av svovel.

En fullstendig utskillelse av all carbon ved varmgassbehandling ville kreve en gassblandingstemperatur av en slik størrelsesorden at residuet ville fremkomme i form av smeltede partikler, som blant annet ville medføre følgende komplikasjoner: fare for klebing til reaksjonskammerets vegger, og tilbakeføring av svovel fra gassfasen til de smeltede partikler. Det foreskrives derfor å anvende lavere gassblandingstemperatur selv om dette medfører at der blir tilbake noe carbon i residuet.

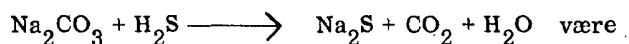
Dersom residuets carboninnhold brennes fullstendig ut, overføres det til carbon bundne svovel til de smeltede anorganiske bestanddeler, hvilket fører til at alt svovel overføres til sulfat. Bare dersom residuets carboninnhold er lavere enn 30 til 40% svarende til en carbonutskillelse på ca. 80%, eller et gjenværende svovelinnhold på 2%, vil sulfatmengden bli så lav at den kan aksepteres. På den annen side vil sodaen ved høyere carboninnhold være av dårlig kvalitet og mindre egnet til bruk ved kokeprosesser. Ved forgassing av carbon ved temperaturer som sintrer eller smelter soda (over 800°C) vil en tilsvarende overføring av svovel fra carbon til soda finne sted, men i dette tilfelle vil det i det vesentlige dannes sulfider som gjør sodaen enda mindre egnet til fremstilling av kokelut.

Ved undersøkelser av makroskopiske dråper har det vist seg at når residuet, etter den første pyrolyse befinner seg i en atmosfære som inneholder carbondioxyd og vanndamp, vil en normal carbonforgassing finne sted, men dette skjer meget langsomt sammenlignet med den spontane carbonutskillelse. Hastigheten ved carbonforgassing er tilnærmet konstant. Den nødvendige tid for fullstendig forgassing er en funksjon av temperaturen. Det kan som eksempel nevnes at ved anvendelse av en atmosfære som inneholdt 20% CO₂, 40% H₂O, 20% N₂ og 20% H₂ ble fullstendig forgassing gjennomført med følgende resultat:

30 minutter ved	725°C
5 minutter ved	775°C
1 minutt ved	900°C og
30 sekunder ved	950°C

Selv om det er benyttet sjokkoppvarming ved pyrolysen av luten og residuet består som fine dråper, vil det finne sted en forholdsvis langsom forgassing av det fjernede carbon når residuet forblir suspendert ved gassblandingstemperaturen i den dannede gassblanding. For å muliggjøre en økonomisk gjenvinning av carbon er det nødvendig å utskille reaksjonsresiduet og behandle det mer effektivt i et annet trinn som nødvendiggjør en betydelig mindre reaktorkapasitet. Sammenlignet med den raske carbonutskillelse når sjokkpyrolyse anvendes, vil selv en effektiv behandling i et annet trinn forløpe med en vesentlig lavere hastighet, og av denne grunn er det viktig å gjennomføre sjokkoppvarmingen på en slik måte at lutspaltingen medfører minst 50% carbonutskillelse hvorved pyrolyseresiduets carboninnhold vil bli tilstrekkelig lavt til å gjøre prosessen økonomisk anvendbar, likeså vel som de ulemper som skyldes svovel vesentlig reduseres, da svovelinnholdet vil bli vesentlig mindre på grunn av den minskede carbonmengde. I visse tilfelle kan det være ønskelig med en carbonutskillelse på mer enn 50%. Et lavere carboninnhold betyr en stor økonomisk fordel, da den etterfølgende behandling av residuet kan gjennomføres raskere og krever mindre apparater. Foreliggende oppfinnelse karakteriseres således i det vesentlige ved at sjokkbehandlingen av avfallsluten intensiveres ved at den utføres på en slik måte at der dannes en gassblandingstemperatur på minst ca. 700°C og forårsaker tilstrekkelig oppdeling av avfallsluten slik at alle, eller tilnærmet alle, partikler er mindre enn 200 mikron, og rask utskillelse av lut-residuet og pyrolysegassene for å forhindre gjeninnføring av svovel fra gassfasen i vesentlig grad. Da det er meget vanskelig å måle de dannede lutdråpers størrelse, anvendes uttrykket "lutpartiklenes størrelse" om residuum-partiklene som er dannet etter pyrolysen.

Det er av interesse å sammenligne de resultater som er oppnådd ved forsøk utført på grunnlag av oppfinnelsen, med de som ville oppnås dersom reaksjonene ble utført ved likevektsbetingelser som kan beregnes på grunnlag av de alminnelige aksepterte termodynamiske lover. Ved 727°C vil likevektskonstanten for reaksjonen:



$$K = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{S}}} = 5$$

Ved å pyrolysere sulfitlut med skjematisk sammensetning $\text{C}_{10}\text{H}_{12,5}\text{O}_8\text{S}_{2,8}\text{Na}_{2,0}$, inneholdende 50% vann, i henhold til oppfinnelsen, vil carbondioxyd-innholdet i den dannede gass være av størrelsesorden 10%, og vanndampinnholdet av størrelsesorden 25%. I henhold til ovennevnte likevektsligning vil likevektstrykket for

H_2S være $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,005$, som svarer til et H_2S innhold på 0,5% i gassblandingen. Ved høyere temperaturer vil den mengde H_2S som skal til for å oppnå likevekt reduseres ytterligere, f. eks. til 0,05% ved 927°C . Dette viser at der har skjedd en meget ufullstendig svoveloverføring fra lutresiduet til gassfasen. Den sjokklignende pyrolyse adskiller seg på denne måte vesentlig fra pyrolyser som gjennomføres med så lang oppholdstid at en mer eller mindre fullstendig likevekt får tid til å innstille seg mellom gassfasen og den faste fase.

Forsøkene som angis i fig. 1 og 2 i temperaturintervallet 700 til 900°C ble utført med varierende CO_2 -, H_2O - og H_2S -mengder. Innholdet av H_2S i den dannede gass ble funnet å variere mellom 0,5 og 2%. Til tross for variasjonene i gass-sammensetningen, og til tross for at en stor del av svovelet vil være bundet som Na_2S ved likevekt, viser det seg at den natriumcarbonat som befinner seg i residuet etter sjokkpyrolysen av avluten nesten ikke inneholder natriumsulfid. Forklaringen på dette er at det først dannede soda reagerer relativt langsomt med hydrogensulfid. Foreliggende oppfinnelse benytter seg av dette og utskiller det faste residuum før den får tid til å reagere med gassen og danne sulfid.

Eksperimenter med makroskopiske dråper som er pyrolysert i en gasstrøm inneholdende hydrogensulfid, vanndamp, carbondioxyd og hydrogengass gir resultater som ligger nærmere de som ble funnet ved likevektsberegningen. Således gir et øket hydrogensulfidinnhold et høyere svovelinnhold i pyrolyseresiduets anorganiske bestanddeler. Videre har det vist seg at innholdet av vanndamp og carbondioxyd influerer på residuets svovelinnhold. Ved temperaturer under ca. 750°C foregår reaksjonen mellom hydrogensulfid og natriumcarbonat ved en såpass lav hastighet at det kan utvinnes soda som er forholdsvis svovelfri dersom oppholdstiden reduseres.

Det er ved spesielle undersøkelser vist at reaksjonen mellom soda og hydrogensulfid, den siste i samme konsentrasjonen som den har i pyrolysegassen, foregår relativt langsomt så lenge sodaen er i fast tilstand. Så snart som den begynner å smelte vil opptagelsen av hydrogensulfid foregå raskere. Ved en vanlig ikke sjokkartet pyrolyse etterfulgt av en langsom forgassing av carbon ved temperaturer over 800°C vil det i det minste danne delvis smeltede avsetninger som absorberer hydrogensulfid meget sterkt. Jo høyere gassblandingstemperaturen er, jo større risiko er det for at svovel skal opptas eller gjeninnføres, og derfor vil en kort oppholdstid være av enda større betydning når der anvendes temperaturer som er så høye at de medfører risiko for delvis smelting på grunn av f. eks., at partiklene har meget varierende størrelser, eller fordi opphetningen er mer eller mindre ujevn av andre grunner. Under slike forhold vil fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen være særlig egnet, da carbon- og svovelutskillelsen nesten øyeblikkelig følges av den sjokkartede opp-

hetning hvoretter det soda-inneholdende pyrolyseresiduum raskt utskilles fra gassfasen.

Ved vanlige fullstendige eller partielle forbrenningsprosesser tilføres luft eller oxygengass som får reagere med fast eller flytende brennstoff under avgivelse av varme. Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen består det første trekk i å la luten gjennomgå en sjokkartet pyrolyse som fører til utskillelse av carbon, og således også utskillelse av svovel, hvilket kun avhenger av den resulterende gassblandingstemperatur, og som, per se, påvirkes av det forhold om forbrenningen finner sted i nærheten av partiklene under spaltningen, eller ikke. Dette forklares ved hjelp av følgende arbeidshypotese. Når avlutpartiklene tørker vil de bli omgitt av vanddamp, og senere når de spaltes, vil de avgi brennbare gasser, og den på denne måte dannede gasshinne vil opptre som en beskyttende atmosfære. Selv når carbonutskillelsen er nesten fullstendig ved høyere temperaturer, ser det ut til at denne atmosfære er effektiv. Den lille svovelmengde som bindes til det anorganiske residuum viser ingen tendens til økning, sammenlignet med det som skjer ved en mer redusert carbonutskillelse, selv ikke om forbrenningsgassen skulle inneholde noen volumprosent svoveldioxyd eller H_2S (hvilket avhenger av om forbrenningen i forbindelse med fremstilling av varm gass finner sted ved overskudd eller underskudd av oxygen).

Den varme gass som anvendes ved sjokkopphetingen kan være forbrenningsgass fra forbrenningen av hvilket som helst fast, flytende eller gassformet brennstoff. Det har vist seg mulig i stor utstrekning å minske brenselsbehovet ved fremstillingen av den varme gass ved at denne tillates å inneholde overskudd av luft i forhold til brennstoffmengden, eller ved å tilføre luft på andre måter i forbindelse med sjokkpyrolysen. I disse tilfeller vil den varme gass' fri oxygeninnhold bli oppbrukt av de ovennevnte brennbare gasser fra spaltningsprosessen. Det er også mulig, når sjokkpyrolysemetoden anvendes, å oppnå en på forhånd bestemt gassblandingstemperatur på en mer økonomisk måte ved å benytte varm gass som inneholder en vesentlig del luft, da dette bl. a. muliggjør reduksjon av reaktorens dimensjoner. Dannelsen av en nøytral atmosfære etter sjokkpyrolysen vil omtrent tilsvare $3 m^3$ N luft pr. kg. fast stoff når carbonutskillelsen er fullstendig. Gassen må imidlertid være fri for molekylært oxygen, og det er funnet at den tilførte luftmengde ved sjokkpyrolysen ikke bør overstige $1,8 m^3$ N pr. kg. fast stoff ved anvendelse av lut med normalt tørrstoffinnhold som tilsvare ca. 5 mol O_2 pr. 10 C-atomer i luten. Økes oxygenmengden til, eller overstiger den $2,0 m^3$ N luft, har det vist seg at oxygen ikke forbrukes med tilstrekkelig stor hastighet, men vil få anledning til å innvirke på dannelsen av ren soda, d. v. s. at den beskyttende atmosfæren viser seg å være utilstrekkelig, noe som manifesteres ved et økende sulfatinnhold i sodaen, sammen med et økende svovelinnhold i

forhold til natriuminnholdet. Luftmengden som kan tilføres sammen med, eller uavhengig av den varme gass, henger sammen med carbonutskillelsen på en slik måte at mengden kan økes ved økende gassblandingstemperatur. Hvis luften tilføres på et senere trinn enn sjokkpyrolysen, f.eks. på en slik måte at den tillater at luften innvirker på det carbonholdige residuum som er utskilt før den sistnevnte er nedkjølt, vil der inntreffe øyeblikkelige reaksjoner som resulterer i øket sulfatinnhold i residuet.

Undersøkelsene som foreliggende oppfinnelse er basert på har vist at en fortsatt svovelutskillelse - uten overføring av svovel fra carbon til den anorganiske fase - kan finne sted, f.eks. under påvirkning av vanndamp, og til og med ved så lave temperaturer (under 650°C) at en meget liten, eller ingen carbonforgassing vil finne sted. Således kan en kortvarig behandling av residuet gjennomføres ved fra 550 til 750°C med det formål å minske dets svovelinnhold til egnet nivå, før forbrenningen eller forgassingen av carbon ved en høyere temperatur. Dette medfører den fordel at i det minste den største del av carboninnholdet kan fjernes raskt fra sodaen ved et effektivt slutt-trinn.

En betingelse for vellykkete gjennomføringer av fortsatte svovelutskillelserprosesser av denne art er, i overensstemmelse med oppfinnelsens primære formål, at residuets svovelinnhold er senket til et tilstrekkelig lavt nivå, hvilket er avhengig av en tilstrekkelig høy utskillelse av carbon. I virkeligheten vil der, ved fortsatt svovelutskillelse uten nevneverdig carbonforgassing, som regel bare være mulig å redusere residuets svovelinnhold med femti prosent, det vil si: en ufullstendig carbon-, og dermed også svovel-utskillelse under pyrolysen vil umuliggjøre en fullgod minskning av svovelnivået før den siste utskillelse av carbon.

Behandling av residuet for å gjennomføre en fortsatt utskillelse av svovel kan utføres ved anordninger hvori partiklene blandes fullstendig med gassfasen for å sikre en rask reaksjon, og ved at der kan anvendes en oppholdstid på et par minutter. Vanndamp er et særlig aktivt middel for utdriving av svovel, men for å opprettholde temperaturen tilføres også luft, som vil reagere med carbon og utvikle varme. Anordningen kan f.eks. være en ringsirkulator, hvor partiklene føres i sirkelformet bane gjennom en ringformet kanal, i form av en relativt tynn gass-suspensjon, og der den nødvendige bevegelsesenergi tilføres ved innsprøyting av luft og vanndamp. Alternativt kan fluidisert sjikt anvendes. Ved en slik behandling vil svovel bare bli fjernet fra carbon, mens en liten mengde anorganisk svovel blir igjen i form av sulfat.

Etter at svovelmengden i residuet er senket til et akseptabelt nivå, kan carbon brennes ut eller forgasses i en herd, cyklonbrenner eller andre egnede, i og for seg kjente apparater.

Det er også mulig å behandle residuet fra pyrolysetrinnet på en slik måte at

svovelet utskilles nesten fullstendig i forbindelse med den endelige forgassing av carbon. Undersøkelser har vist at dersom carbon forgasses innen temperaturintervallet mellom 675 og 800°C vil dette kreve nokså lang tid, men carbonet vil føre med seg svovelet som er bundet til det. Forgassing utføres med luft i blanding med vanndamp eller carbondioxyd, eller begge deler, der blandingens sammensetning reguleres på en slik måte at den forhindrer reaksjonstemperaturen fra ytterligere stigning. For å sikre en tilstrekkelig oppholdstid - som avhenger av temperaturen, og kan variere mellom 5 minutter og flere timer - er det formålstjenlig å utføre forgassing ved anvendelse av fluidisert sjikt. I henhold til en av oppfinnelsens utførelsesformer, mates carbon-soda-residuet kontinuerlig inn i et fluidisert sjikt, mens der ved bunnen av apparatet føres inn en blanding av luft og vanndamp eller luft og carbondioxyd. På grunn av den lange oppholdstiden i det fluidiserte sjikt er det mulig å gjennomføre forgassing ved temperaturer som er så lave at sodaen forblir i fast form. Den utviklede gass føres gjennom en syklon eller andre separeringsapparater hvor medfølgende stoff skilles ut og kan føres tilbake til anordningen.

Ifølge oppfinnelsen er der intet til hinder for behandling av residuer med en lavere carbonutskillelsesgrad enn angitt ved beskrivelsen av oppfinnelsens hovedformål. Men fra et økonomisk synspunkt er det fordelaktig å redusere størrelsen av det nødvendige utstyr til annet trinn, d. v. s. forgassing, og da denne gjennomføres med lav hastighet er det mest fordelaktig å anvende den for oppfinnelsen anbefalte fremgangsmåte, d. v. s. å intensifisere sjokkpyrolysen på en slik måte at carbonutskillelsen på dette trinn blir stor.

Enten en fortsatt svovelutskillelse utføres ved delvis carbonforgassing, eller det sørges for at en fullstendig carbonforgassing finner sted, vil det ved det annet trinn fås en gass som, i tillegg til nitrogen, består av carbonmonoxyd og - dersom det er tilsatt vanndamp - av hydrogen. Gassen har en høy forbrenningsvarme og er relativt varm (600 til 800°C), og er velegnet til bruk som brenselgass ved første trinn, da dette ikke er helt selvforsynt med hensyn til varme. I dette tilfelle brennes gassen som utvikles ved fluidisert sjikt sammen med luftoverskudd, og de varme forbrenningsgasser føres inn i pyrolysereaktoren.

Som en annen kilde for varm gass kan man brenne det gjenværende carbon etter at residuets svovelinnhold er redusert til et akseptabelt nivå. Da den varme gass kan inneholde relativt store oxygenmengder, kan forbrenningen gjennomføres med et stort luftoverskudd, hvilket vil lette opprettelsen av temperaturbetingelser som hindrer eller minsker sublimering av residuet (soda). Varm gass kan dessuten fremstilles ved å benytte gass som utvikles i det første reaktortrinn.

Ved en tidlig utførelsesform av A. S. T. -prosessen ble også fluidisert sjikt anvendt. Disse anordninger var imidlertid plasert like under, og forbundet med pyro-

lysereaktoren, og intet ble gjort for å gjennomføre en første utskillelse av de svovelholdige pyrolysegasser, noe som er av stor betydning når det gjelder fremstilling av soda som er så fri for sulfider og sulfater at det kan godtas. Fluidiseringen ble, bl. a., utført ved hjelp av vanndamp.

Forgassing av pyrolyseresiduet ved anvendelse av fluidisert sjikt krever nøyaktig temperaturregulering. Under 700°C vil reaksjonshastigheten være for liten, og over 800°C vil sodaen sintre. Reguleringen kan utføres ved hjelp av kjølespiraler i det fluidiserte sjikt, men det anbefales, som før nevnt, å innføre vanndamp eller carbondioxyd, da disse ved reaksjon med carbon er varmeabsorberende. Beregninger viser at prosessen er autotermisk når der anvendes luft med et vanndampinnhold på ca. 40 vektprosent. Vanndampen kan fåes fra en varmekilde med lav temperatur, som f. eks. fra vaskevannet til lav pris. Når carbondioxyd tilsettes, kan dens mengde i luftblandingen utgjøre ca. 30 volumprosent. Dersom luften er blandet med andre inerte gasser (som også må varmes til reaksjonstemperaturen) reduserer dette behovet for vanndamp- eller carbondioxydtilsetning.

I tillegg til dets anvendelse for oppvarming ved pyrolysen, kan den høytempererte gass fra det fluidiserte også benyttes som brennstoff i dampgeneratorer, der den kan anvendes i blanding med pyrolysegass av lavere temperatur. Forbrenningsgassene fra dampgeneratorer av denne type vil inneholde tilnærmet alt svovel som er utvunnet av luten, i form av svoveldioxyd som kan gjenvinnes på hvilken som helst kjent måte.

Istedenfor å behandle residuet fra pyrolysen av avluten i et annet trinn for å fjerne det gjenværende carbon (sammen med svovel som er bundet til dette), synes det nærliggende å ekstrahere sodaen, som er av tilfredsstillende kvalitet, ved utlutning med vann. Men da partiklene har vist seg å være mer eller mindre porøse, og inneholder større deler anorganisk stoff i porene, er utlutning en brysom prosess, i det minste der carboninnholdet er stort. Etter et par utlutninger, kan carbonet fortsatt inneholde betydelige mengder Na. En annen ulempe består i at carbon neppe kan dehydratiseres ut over 30% av de stoffer uten at det anvendes tørkemidler. Når carboninnholdet er stort vil fordampningen av de store vannmengder som inneholdes være en uøkonomisk prosess, bortsett fra at ved behandling av det findelte materiale det her er tale om, vil en slik fremgangsmåte støte på problemer som det vil være meget vanskelig å mestre.

De undersøkelser som foreliggende oppfinnelse bygger på har vist at det er fordelaktig å anvende en intens termosjokkbehandling og å redusere carbonmengden ved å foreta en utskillelse av carbon på ca. 80%. I dette tilfelle viser det seg at utlutningen forenkles, dessuten vil den gjenværende vannmengde i carbon etter mekanisk

dehydratisering være så lav at det ikke kreves varmemengder til fordampningen ut over et teknisk akseptabelt nivå. Utlutningen av carbon vil tilnærmet være kvantitativ dersom det (i siste trinn) anvendes en sur væske, f.eks. svovelsyring.

Gassblandingstemperaturen som er nødvendig for å oppnå en carbonutskillelse på omkr. 80% er ca. 850°C, og denne temperatur er moderat sett i relasjon til materialstyrken og dessuten lavere enn de temperaturer ved hvilke partiklene begynner å smelte og forårsake vansker i reaktor og partikkelseparator. For å muliggjøre gjenvinning av den lille mengde fuktig carbonresiduum som blir igjen etter utlutningen, tilveiebringer oppfinnelsen et par alternative fremgangsmåter. En fremgangsmåte består i å blande partiklene med den vannholdige lut før den fordampes ved en flertrinnsprosess. Dermed vil vannet i carbonpartiklene fordampes økonomisk. Det er også med fordel mulig å blande inn partiklene mellom to sammenhengende trinn i fordampningsprosessen dersom det viser seg vanskelig å holde partiklene tilstrekkelig suspendert i en (for) tynn lut, for ikke å lage vanskeligheter.

En annen fremgangsmåte for utvinning av gjenværende carbon, består i å brenne den ut. Selv med et så høyt varmeinnhold som 75% er det carbonpartikkelholdige stoff lett å behandle, uten særlig agglommereringstendens. Ved et slikt vanninnhold vil carbonets effektive varmeverdi reduseres med 20 til 25%. Dette er i seg selv ikke kritisk, men problemet består i at carbon med så høyt fuktighetsinnhold ikke kan antennes uten anvendelse av et hjelpebrennstoff eller antenningsbrennstoff, som f.eks. fyringsolje. Da det imidlertid omfatter kun en liten del av det opprinnelige innhold av carbon i avfallsluten, vil det som regel være mulig å ofre den nødvendige mengde tilleggsbrennstoff. Enda en måte å få carbonet til å brenne på er å tørke det på hvilken som helst vanlig måte til et egnet fuktighetsinnhold fremkommer.

Det må fremheves at sjokkpyrolysen i forbindelse med kort oppholdstid gir høyt produksjonsutbytte pr. enhet av reaktorens kapasitet eller volum. Det kan som eksempel nevnes at med en oppholdstid på 2 sekunder er en reaktor med kapasitet 10 m³ i stand til å pyrolysere ca. 1,5 tonns fast stoff pr. time. Ved en sulfittpapirfabrikk med en produksjon på 100.000 tonns papirmasse årlig er det nødvendige reaktorvolum 80 m³.

For å "atomisere" en så viskøs væske som sulfittkokelut, inndampet til et tørrstoffinnhold på 50% eller mer, til tilstrekkelig små dråper, må spesielle arrangementer anvendes. Det har vist seg at såkalte trykkdyser, hvori forstøvningen bare forårsakes ved at væsken utsettes for høyt trykk, ikke er egnet til dette bruk. På den annen side har det vist seg at forstøvingsdyser som drives ved hjelp av en forstøvingsgass, fungerer tilfredsstillende. Det har videre vist seg at vanndamp (muligens noe overhetet) er velegnet som gass av denne type. For å holde damptilførselen på et

økonomisk nivå bør det anvendes dyser som er beregnet på relativt høye damptrykk, som injiserer dampen med supersonisk hastighet og tilveiebringer store kraftmengder for blanding av den varme reaktorgass i forstøvingsdysens spredningsområde. Luft kan også benyttes som forstøvningssgass i begrensede mengder, men den har vist seg mindre velegnet enn damp.

Den raske utskillelse av pyrolyseproduktet foregår helst i cykloner. Ved at reaksjonsblandingen kjøles innen den føres inn i cyklonene kan man velge et billig materiale i disse. Alternativt kan asken fraskilles i et elektrisk filter. Det er herunder hensiktsmessig å kjøle reaksjonsblandingen til ca. 450°C før den føres inn i det elektriske filteret.

Til belysning av oppfinnelsen skal gis noen eksempler.

Eksempel 1

10,0 kg. brenselolje forbrennes i luftoverskudd til en varm gass, og tilblandes en 48% sulfittlut av sammensetning $C_{10}H_{11,4}O_{5,8}S_{0,49}Na_{0,62}$ i form av finfordelte partikler (ca. 50 mikron) ved hjelp av damp og med en hastighet på 36 kg/h (fast stoff), hvilket resulterer i en gassblandingstemperatur på 760°C. Den varme gass' luftoverskudd var 0,7 m³ N pr. kg. fast stoff i luten. Blandingen ble gjennomført raskt for å resultere i sjokkpyrolyse. Etter en reaksjonstid på 4 sekunder ledes den hete reaksjonsblandingen gjennom en varmeveksler i form av en dampkjele og avgassen fra dampkjelen ledes gjennom en cyklon, i hvilken den fraskilles. Det viste seg at de dannede utfellinger inneholdt 49% carbon, 43% natriumcarbonat og 0,21 atomer S til hvert 2. atom Na. Sulfatinnholdet var 6,4% i forhold til carbonatinnholdet.

Eksempel 2

14,8 kg. brenselolje forbrennes i luftoverskudd til en varm gass i forholdet 1,4 m³ N pr. kg. tørrstoffinnhold, og tilblandes en 48% sulfittlut med en hastighet på 59 kg/h tørrstoff, hvorved oppnås en gassblandingstemperatur på 820°C. For å holde denne gassblandingstemperatur reduseres oljetilførselen til 7,7 kg, mens tilførselen av fast stoff økes til 80 kg/h, hvilket resulterer i et luftoverskudd på 2,0 m³ N pr. kg. tørrstoffinnhold (fast). Den hete reaksjonsblandingen ledes gjennom en varmeveksler i form av en dampkjele, og avgassen fra dampkjelen ledes gjennom en cyklon i hvilken asken fraskilles. Ved det laveste luftoverskudd var residuets carboninnhold 48% og sulfatinnholdet 7,7% (beregnet i forhold til carboninnholdet) ved 0,19 svovelatomer pr. 2. atomer Na. Ved det høyeste luftoverskudd var de tilsvarende verdier henholdsvis 52%, 15,1% og 0,25%. Ved å regulere overskuddsmengden av luft til 1,8 m³ N pr. kg. tørrstoffinnhold (fast), ble verdiene henholdsvis 48%, 8,3% og 0,19%.

Eksempel 3

Et pyrolyseresiduum inneholdende 59% carbon og med et svovelinnhold på 0,39 mol pr. mol Na_2 behandles i 5 minutter med ren venndamp ved 500°C . Dette reduserer svovelinnholdet til 0,23 atomer pr. mol Na_2 . Etter 10 minutter er svovelinnholdet senket til 0,17%. I dette tilfelle var temperaturen for lav til å bevirke målbar forgassing. Ved anvendelse av en blanding av 1 del luft og 4 deler vanddamp sank svovelinnholdet i løpet av 5 minutter til 0,25%.

Eksempel 4

Et pyrolyseresiduum inneholdende 70% C og 0,45 mol S pr. mol Na_2 behandles i 30 minutter ved 700°C med en gass som består av 20% CO_2 , 20% H_2 , 20% N_2 og 40% H_2O , hvorefter det viste seg at carboninnholdet var sunket til 20%, og forholdet mellom S og Na_2 til 0,09. Ved gjentakelse av eksperimentet ved 770°C ble produktet fullstendig fritt for carbon, og forholdet mellom S og Na_2 ble 0,04. Produktet var fullstendig løselig i vann og bestod av sodapartikler i størrelsesintervallet 50 til 100 mikron.

Eksempel 5

Eksempelen er det samme som eksempel 4, bortsett fra at 2% H_2S tilsettes gassen. I dette tilfelle ble svovelinnholdet ved 700°C 0,18 mol S pr. mol Na_2 , og ved 770°C 0,07 mol S pr. mol Na_2 .

Eksempel 6

I et elektrisk hetet fluidiseringsapparat behandles 60 l pyrolyseresiduum, som inneholder 63% carbon og 0,40 atomer S pr. mol Na_2 , med 8 m^3 N luft pr. time, med temperatur 170°C . Ved tilførsel av vanddamp med en hastighet av 5 kg/h oppnås en temperatur av 700 til 750°C . I løpet av 2,5 timer dannes et finpulverisert residuum som inneholder 18% C og 0,15 atomer S pr. mol Na_2 . Ved et lignende forsøk inneholdt residuet 55% carbon og forholdet S til Na_2 var 0,14. En gassprøve fra dette forsøk inneholdt 12% CO_2 , 16% CO og 11% H_2 .

Eksempel 7

Et pyrolyseresiduum med et carboninnhold på 61%, svarende til en carbonutskillelse på 43%, utlutes i to trinn, hver gang med en 6 ganger så stor vannmengde på 50°C i 60 minutter, hver gang etterfulgt av vasking i dobbelt mengde vann. Dette resulterte i at 69% av natriumsaltene ble lutet ut.

Eksempel 8

Ved en annen utlutingsprøve ble anvendt et pyrolyseresiduum med et carboninnhold på 37%, svarende til en carbonutskillelse på 79%. Utlutingen ble foretatt i et trinn ved anvendelse av 5-dobbel vannmengde, etterfulgt av vasking med en 10-dobbel vannmengde, hvilket resulterte i at 96% av natriumsaltene ble lutet ut.

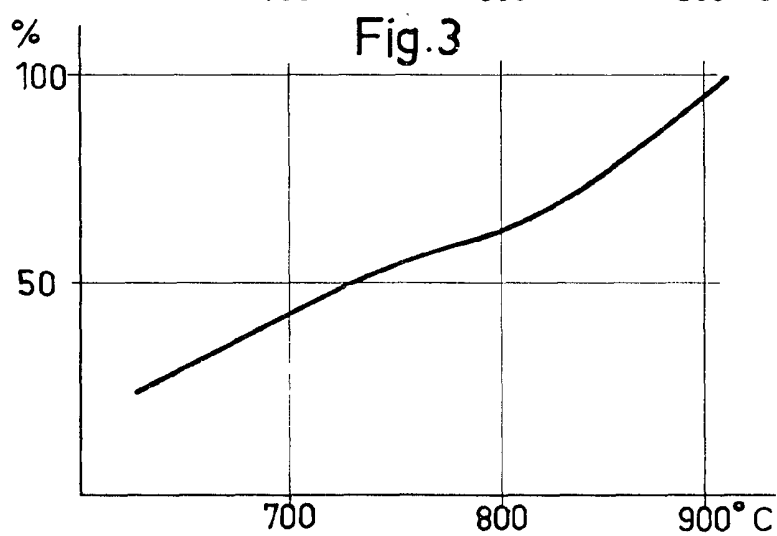
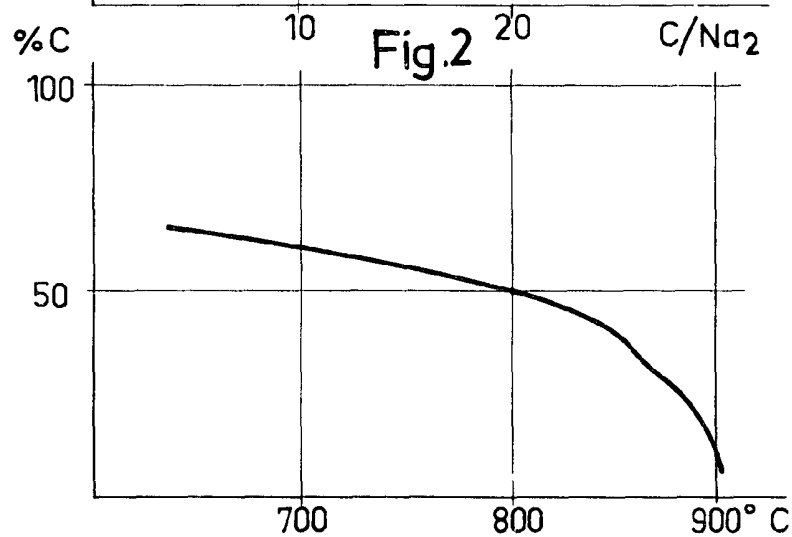
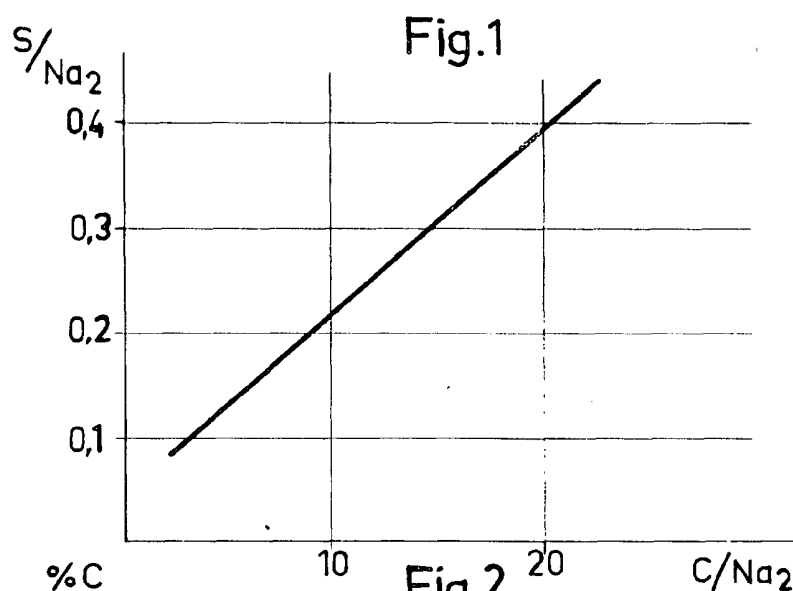
Patentkrav

1. Fremgangsmåte for pyrolyse av avlut fra alkaliholdig avlut, særlig natrium-sulfittavlut, i den hensikt å gjenvinne uorganiske kjemikalier som avluten inneholder, i en form som gjør dem egnet for fremstilling av kokelut, samtidig med at avlutens organiske bestanddeler overføres til brennbar gass, ved at avluten pyrolyseres ved en termosjokkbehandling, idet den i en på forhånd konsentrert tilstand sprøytes inn i varm gass i en så finfordelt form at størstedelen har en partikkelstørrelse ikke større enn 200 mikron, og ved at mengdeforholdet mellom gass og avlut såvel som temperatur og innhold av fritt oksygen og vanninnhold i avluten som skal sprøytes inn, reguleres på en slik måte at reaksjonsblandingen får en temperatur (gassblandings-temperatur) på minst 700°C , karakterisert ved at reguleringen utføres slik at temperaturen ligger under sluttproduktets smeltepunkt, hvoretter reaksjonsblandingen kjøles i en varmeveksler og det faste avlutresiduum, asken, fraskilles sluttelig fra gassen så hurtig som det er teknisk mulig for eventuell videre utnyttelse.
2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, karakterisert ved at det utskilte avfallsresiduum utlutes med vann i ett eller flere trinn, hvoretter det utlutede carbonresiduum forgasses eller forbrennes, etter at dets vanninnhold er nedsatt, f. eks. ved mekanisk dehydrering og eventuelt tørking, forbrennes i et etterfølgende trinn som arbeider ved høy temperatur.
3. Modifisert fremgangsmåte i henhold til krav 2, karakterisert ved at senkningen av vanninnholdet skjer ved at det mekanisk dehydrerte carbonresiduum tilblandes den tynne avfallslut før dets vanninnhold fordampes med etterfølgende pyrolyse eller eventuelt blandes residuet med avfallsluten når denne overføres fra et trinn til et følgende trinn i inndampningsprosessen.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 108.467

118951



118951

Fig.4

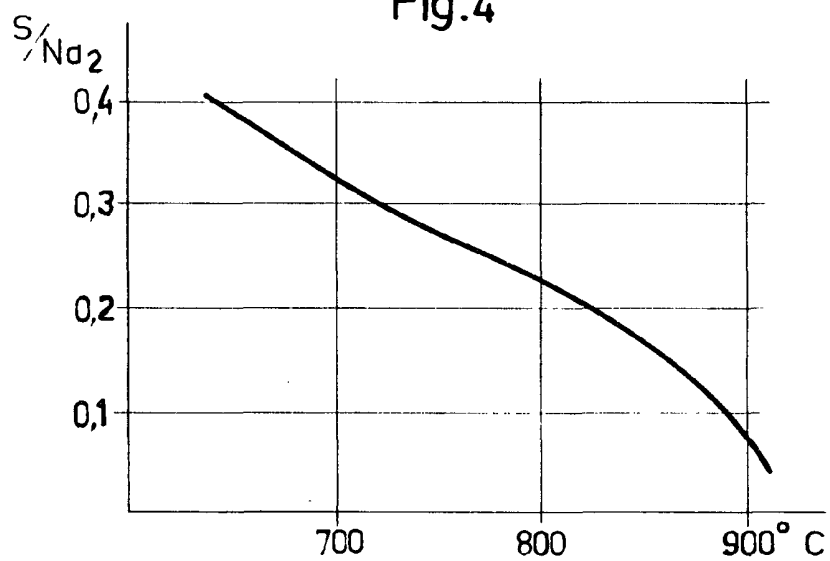


Fig.5

